

[HOME](#) [PATENTWEB](#) [TRADEMARKWEB](#) [WHAT'S NEW](#) [PRODUCTS & SERVICES](#) [ABOUT MICROPATENT](#)

Search List First Prev Next Last

MicroPatent's Patent Index Database: Record 1 of 1 [Individual Record of JP11033896A]

[Order This Patent](#)[Family Member\(s\)](#)JP11033896A 19990209 FullText**Title:** (ENG) ABRASIVE GRAIN, ABRA DANT, AND POLISHING METHOD**Abstract:** (ENG)

PROBLEM TO BE SOLVED: To sufficiently remove abrasive grains remaining at the surface of a substrate to be polished by washing the surface of the substrate after being polished in good performance by a simple washing procedure using an aqueous washing liquid chiefly containing pure water and others.

SOLUTION: The surface of a silicon type semiconductor substrate is polished using a polish containing abrasive grains which have hydrophilic surfaces and whose absolute surface potential (ζ -potential) is below 50 mV at pH7, i.e., abrasive grains of metal oxide whose end is preferably terminated with hydrophilic radicals, or still more preferably with hydroxyl radicals, and which has accordingly a hydrophilic surface, and the obtained surface is washed with an aqueous cleaning liquid. Favorable examples of metal oxide for abrasive grains are cerium oxide, zirconium oxide, and manganese oxide.

Application Number: JP 14106498 A**Application (Filing) Date:** 19980522**Priority Data:** JP 13241197 19970522 A X; JP 14106498 19980522 A X;**Inventor(s):** IZUMI HIROHIKO ; SAKAI MASATOSHI ; YOSHINAGA MICHIMIHO**Assignee/Applicant/Grantee:** NIPPON STEEL CORP ; FUSO SHIRUTETSUKU KK ; ITOCHU TECHNO CHEM KK**Original IPC (1-7):** B24B03700; C09K00314; H01L021304**Other Abstracts for Family Members:** CHEMABS130(13)1718433; DERABS C1999-184840**Other Abstracts for This Document:** CHEMABS130(13)1718433; DERABS C1999-184840**Patents Citing This One (2):**

- US656187681 20030513 TOKYO SHIBAURA ELECTRIC CO JP
CMP method and semiconductor manufacturing apparatus
- WO2005101474A1 20051027 HITACHI CHEMICAL CO LTD JP; NOMURA YUTAKA ; TERAZAKI HIROKI ; ONO HIROSHI ; KAMIGATA YASUO
METAL POLISHING LIQUID AND POLISHING METHOD USING IT



Copyright © 2002, MicroPatent, LLC. The contents of this page are the property of MicroPatent LLC including without limitation all text, html, asp, javascript and xml. All rights herein are reserved to the owner and this page cannot be reproduced without the express permission of the owner.

(10) 日本国特許庁 (JP)

(2) 公開特許公報 (A)

(1) 特許出願公開番号

總計平日 1 00 00 00 00 00

(45) 会賛組 平成11年(1999)2月9日

(5) MA, CL	%	檢測結果
B 2 4 B	37/80	
C O S K	3/14	6.50
B O I C	21/204	6.33

F-1
 B-24-B 37788 N
 C-0-S-K 3714 660 D
 H-0-1-L 21784 622 M

新規登録登録情報変更会員登録会員登録情報変更

(21) 由賀義幸	特許平10-141064
(22) 由賀義	平成10年(1998)5月22日
(31) 優先権主権番号	特許平8-132411
(32) 優先日	平8(1997)5月22日
(33) 優先権主権範囲	由本(JP)

(71) 出願人 0000088655
新日本製鐵株式会社
東京都千代田区大手町2丁目6番3号

(71) 出願人 536009194
株式会社扶桑シルテック
東京都中央区日本橋富沢町9番15号

(71) 出願人 581288483
伊藤ガラテクノケミカル株式会社
東京都中央区日本橋富沢町1丁目10番2号

(72) 発明者 風 宏祐吉
東京都千代田区大手町2-6-2 新日本製
鐵株式会社内

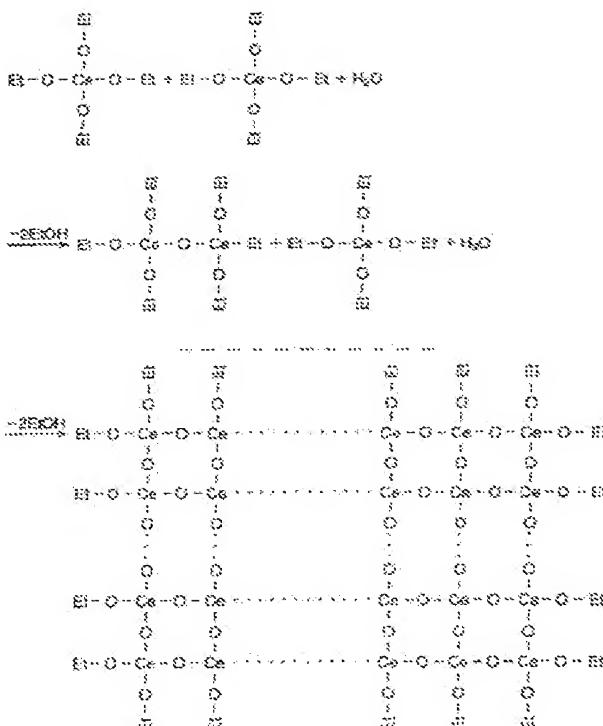
(74) 代理人 奥野士 國分 幸機

(54)「癡弱の名義」で審査候補、審査課及び審査方法

200

【説明】 被研磨基板の表面を最終的に研磨した後に、主に純水等を含む水性の洗浄液を用いた簡易な洗浄により、被研磨基板の表面に残存した研磨微粒を十分に除去することを可能とする。

【解決手段】 親水性表面を有し、その表面電位(ゼータ電位)の絶対値がpH 7において -60 mV 以下である研磨粗粒、斜ましくは丸環が親水性基、さらには好ましくは水酸基で終端されており、従って親水性の表面を有する金属酸化物の研磨粗粒を含む研磨剤を用いてシリコン半導体基板の表面を研磨し、その後、水性の洗浄液を用いて洗浄する。研磨粗粒の金属酸化物としては、酸化ケイ素、酸化シリコニウム、酸化マンガン等が好適である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 繊水性表面を有し、その表面電位(ゼータ電位)の絶対値がpH7において60mV以下であることを特徴とする研磨剤。

【請求項2】 繊水性表面を有し、その表面電位(ゼータ電位)の絶対値がpH7において60mV以下である研磨剤を含むことを特徴とする研磨剤。

【請求項3】 研磨剤がpH7における表面電位(ゼータ電位)の絶対値が25mV以下である酸化シリコン、40mV以下である酸化セリウム、45mV以下である酸化ジルコニウムまたは30mV以下である酸化マンガンであることを特徴とする請求項2に記載の研磨剤。

【請求項4】 表面の少なくとも1部が親水性の官能基で置換されている研磨剤を含むことを特徴とする研磨剤。

【請求項5】 前記親水性の官能基が水酸基、カルボキシル基、アミノ基またはスルホ基であることを特徴とする請求項4に記載の研磨剤。

【請求項6】 前記研磨剤が、純金属、遷移金属及び希土類金属からなる金属群のうちから選ばれた少なくとも1種の金属の酸化物であることを特徴とする請求項4に記載の研磨剤。

【請求項7】 前記金属群がアルミニウム、ジルコニウム、マンガン、チタン、セリウム、バリウム及び鉄からなることを特徴とする請求項6に記載の研磨剤。

【請求項8】 前記研磨剤が純金属、遷移金属及び希土類金属からなる金属群のうちから選ばれた少なくとも1種の金属の金属アルコキシドを出発原料としてソルゲル法によって調製されたものであることを特徴とする請求項4に記載の研磨剤。

【請求項9】 研磨剤を用いて被研磨基板の表面を研磨する研磨方法であって、

前記被研磨基板の表面を、親水性表面を有し、その表面電位(ゼータ電位)の絶対値がpH7において50mV以下である研磨剤を用いて研磨する第1の工程を含むことを特徴とする被研磨基板の研磨方法。

【請求項10】 前記第1の工程後、研磨された前記被研磨基板の表面を水性洗浄液を用いて洗浄し、前記表面に残留する前記研磨剤を除去する第2の工程を含むことを特徴とする請求項9に記載の研磨方法。

【請求項11】 前記研磨剤の末端の少なくとも1部が親水性の官能基で置換されることを特徴とする請求項9に記載の研磨方法。

【請求項12】 前記親水性の官能基が水酸基、カルボキシル基、アミノ基またはスルホ基であることを特徴とする請求項11に記載の研磨方法。

【請求項13】 前記研磨剤が、純金属、遷移金属及び希土類金属からなる金属群のうちから選ばれた少なくとも1種の金属の酸化物であることを特徴とする請求項

9に記載の研磨方法。

【請求項14】 前記金属群がアルミニウム、ジルコニウム、マンガン、チタン、セリウム、バリウム及び鉄からなることを特徴とする請求項13に記載の研磨方法。

【請求項15】 前記研磨剤が純金属、遷移金属及び希土類金属からなる金属群のうちから選ばれた少なくとも1種の金属の金属アルコキシドを出発原料としてソルゲル法によって調製されたものであることを特徴とする請求項9に記載の研磨方法。

16 【請求項16】 前記研磨剤がpH7における表面電位(ゼータ電位)の絶対値が50mV以下である酸化シリコン、40mV以下である酸化セリウム、45mV以下である酸化ジルコニウムまたは30mV以下である酸化マンガンであることを特徴とする請求項9に記載の研磨方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、被研磨基板の表面を研磨する際に用いる研磨剤、研磨液及び研磨方法に関するものである。特に被研磨基板としてペアウェハーと呼ばれる半導体基板、さらに特に酸化膜や金属膜などの薄膜や膜線が施された半導体基板に特適に適用される研磨剤、研磨液及び研磨方法に関するものである。

【0002】

【背景の技術】 従来、半導体基板の研磨に代表される精密研磨を行うに際しては、先ず、研磨布を張り付けた定盤上に研磨液を分散し、回転もしくは振動する定盤上に支撑基体によって保持された被研磨基板を適当な圧力で押し付け、被研磨基板の表面を研磨して平坦化する。しかし、被研磨基板の表面を洗浄して、この表面に付着する粒子、特に研磨剤の研磨微粒を除去する。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 被研磨基板を洗浄する際には、研磨終了時における研磨装置や研磨布、或いは研磨剤等からの金属不純物による表面の金属汚染を除去するため、例えば以下に示すような少なくとも4つの工程が必要になる。

- 1) 研磨で付着した微粒子のブラシによる除去を行う機械的洗浄、
- 2) 更に完全に微粒子を取り除くためのアルカリ性溶液による洗浄、
- 3) 金属汚染を除去するための酸性溶液による洗浄、或いはキレート剤による洗浄、及び
- 4) 引き継ぎ製造工程を行うための熱洗浄。

【0004】 上述した従来の研磨方法においては、金属汚染の除去を行うために1)～4)の少なくとも4つの工程を経なければならぬ。更に条件によっては各洗浄工程を複数回に渡って行うことが必要な場合もあり、総て多数の工程を経る必要がある。また、場合によっては接着層を酸性溶液による洗浄を行うことがあるが、例

えば被膜基板が半導体基板であり、表面にアルミニウム（合金）を材料とする配線が銅に形成されているような場合、一定の割合で前記配線が腐食するという欠陥が発生するため、半導りの低下が避けられない。

【0006】一方、前記配線の腐食を回避するために、アルミニウムに対して腐食作用を伴った洗浄液を使用する洗浄工程を経ないようになると、主に研磨砥粒の表面残存を原因とする金属汚染を十分に取り切れないという問題が生じる。

【0006】なお、日本P 4, 968, 381には、研磨工程の最終段階でアルコール、ケトン、エーテル、エスチル及びアミドからなる群から選択された1種類以上の親水性基／揮発性基含有有機性化合物、例えばジエチレングリコールジエチルエーテルまたはジエチレングリコールジメチルエーテルのようなエーテルまたはポリエーテルを添加剤として加えた研磨剤を用いる研磨方法が開示されている。

【0007】特開平2-275829号公報には、研磨終了直前に、過酸化ナトリウム、塩素酸ナトリウム、過酸化水素、オゾンなどの酸化剤を希釈した溶液を用いて半導体基板をリーン研磨することによって、半導体基板表面を親水性とする研磨方法が開示されている。

【0008】特開平7-235519号公報には、研磨剤として臭化水素酸、グリセリン及び水の混合液を用いることによって、最終研磨後の半導体基板表面を親水性とする研磨方法が開示されている。

【0009】特開平8-22970号公報には、カルボキシル基、スルホ基などの親水性基を少なくとも1つ有する分子量100以上の有機化合物、例えば高分子ポリカルボン酸アンモニウム塩や高分子ポリスルホン酸アンモニウム塩を含む研磨剤を用いて、ディッシングを防止する研磨方法が開示されている。

【0010】また、株式会社タック（社）からは、アルコキシランを原料としてブルーゲル法で製造された高純度のアモルファスシリカ粉（クォートロジ・コロイド（PLシリーズ）、商品名）やアルキル型性し強い親油性を示す合成シリカ粉（クォートロン・親水性粉（WRシリーズ）、商品名）が開発されている。PLシリーズについては、半導体基板の研磨剤としての用途の他、各種コーティング用の充填剤や合成ガラスの材料としての用途が挙げられている。

【0011】そこで、本発明の目的は、被膜基板の表面を良好に研磨した後に、主に純水を含む水の洗浄液を用いた簡易な洗浄により、被膜基板の表面に残存した研磨砥粒を十分に除去することが可能である研磨砥粒、研磨剤及び研磨方法を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】

（研磨砥粒）本発明の研磨砥粒は、その表面が親水性であることを特徴とする。親水性の尺度となる表面電位

（ゼータ電位）の絶対値は、pH 7において0～50mVである。

【0013】研磨砥粒の表面に親水性を付与する方法は特に規定されないが、好ましくは研磨砥粒の末端の少なくとも一部、好ましくは80%以上、さらに好ましくは末端を完全に親水性の官能基で被覆する方法が挙げられる。

【0014】研磨砥粒は、好ましくは、鉛金属、鎌形金属及び希土類金属からなる金属群の内から選ばれた少なくとも1種の金属酸化物であり、末端の少なくとも一部、好ましくは末端の80%以上、さらに好ましくは末端が完全に親水性の官能基で被覆されたものである。なお、本明細書において、鉛金属とは、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アルミニウム、ベリリウム、マグネシウムなどの比重の軽い金属を指す。金属酸化物は、好ましくはアルミニウム、ジルコニウム、マンガン、チタン、セリウム、カルシウム、バリウムまたは銀の酸化物である。

【0015】親水性の官能基とは、酸素、窒素、硫黄などの原子を含む基をいい、例えば、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、カルボニル基、スルホ基などの基が挙げられ、好ましくは水酸基である。

【0016】末端が親水性の官能基、例えば、水酸基で終端されている研磨砥粒は、プラズマ照射による方法

や、その金属を含む金属アルコキシドを出発原料として、当業者に公知のリルーゲル法（金属アルコキシドを加水分解して、含水酸化物アルコールを調製する方法）を用いて調製することができる。これらの申てもブルーゲル法が好ましい。

【0017】ブルーゲル法に用いる金属アルコキシドは、上記の金属群から選ばれる金属のアルコールエスチルであれば特に制限されないが、アルコキシ基の炭素数は、加水分解の容易さなどの観点から1～4が好適である。金属アルコキシドの製法も特に制限されず、たとえば、金属単体、酸化物、水酸化物またはハロゲン化物とアルコールとの反応など当業者に公知の方法が挙げられる。カルボキシル基、アミノ基、カルボニル基、スルホ基などの官能基で末端を被覆する方法も特に規定されず、当業者に公知の方法を使用できる。

【0018】金属アルコキシドは、金属による汚染を防止するためにその金属以外の金属元素の含有量が1.0ppm以下、好ましくは1ppm以下、さらに好ましくは0.1ppm以下の高純度金属アルコキシドであることが好ましい。

【0019】研磨砥粒の大きさは、大きければ大きいほど研磨率は増大するが、必要以上に大きくなると被膜基板に傷をつけるおそれがあるので、通常1～1000nm、好ましくは10～100nm、さらに好ましくは20～60nmである。

【0020】（研磨剤）本発明の研磨剤は上記の研磨砥

粒と溶媒とを含む。溶媒は、脱イオン水の他、必要に応じて公知の界面活性剤などの分散助剤や電解イオン水などを含んでもよい。界面活性剤などの分散助剤の含量は全研磨材の10重量%以下、好ましくは3重量%以下、さらに好ましくは1~3重量%である。研磨剤のpHは特に規定されず、目的とする研磨用途に応じて適宜設定すればよい。たとえば、シリコン半導体基板の酸化膜を研磨する場合は、pH 8~13、好ましくは8~12、さらに好ましくは10~12である。pHは、モノエチルアミンやイソプロピルアミンなどのアミン類、KOH、アンモニアなどを加えて調整すればよい。また、金属膜を研磨する場合は、pH 2~6、好ましくは2~5、さらに好ましくは3~4である。pHは、硝酸銅や硫酸銅などを加えて調整すればよい。

【0021】研磨剤中に研磨砥粒は均一に分散されていることが好ましく、たとえばコロイド状態にしたり、上記した界面活性剤などの分散助剤を加えて均一に分散させることができる。

【0022】研磨剤の粘度は、粘度が低いと研磨砥粒を均一に分散させることができなく、また高いと酸化膜や金属膜の剥離の均一性を保ってシリコン半導体基板を研磨することが困難になるので、研磨砥粒を溶媒中に1重量%分散させ、2.5%においてより2~8.0×10⁻³Pa^{1/2}に規定された方法で回転粘度計を用いて測定した場合において、通常1~10 nmPa^{1/2}、好ましくは1~5 nmPa^{1/2}、さらに好ましくは1~2 nmPa^{1/2}である。

【0023】(研磨方法)本発明の研磨方法は、被研磨基板を上記の研磨剤を用いて研磨する第1の工程と、前記第1の工程後、研磨された前部被研磨基板の表面を水性の洗浄液を用いて洗浄し、前記表面に残留する前記研磨砥粒を除去する第2の工程とを含む。

【0024】研磨速度は、通常1.0~7.0°C、好ましくは2.0~5.0°C、さらに好ましくは2.0~4.0°Cである。回転する定盤上の研磨布に被研磨基板を押しつけて研磨を行なう研磨装置を使用する場合、定盤の回転数は1~300r/min、好ましくは2.0~8.0r/min、さらに好ましくは2.0~5.0r/minであり、押付圧力は0.1~1.0kg/cm² (6.896~10.3421Pa)、好ましくは3~10 kg/cm² (20.684~68.948 Pa)、さらに好ましくは3~7 kg/cm² (20.684~46.826.3 Pa)である。また、供給する研磨剤量は0.1~1.0L/min、好ましくは0.1~0.5L/minである。

【0025】酸化膜の場合、研磨速度は、研磨速度2.5°C、定盤の回転数30r/min、押付圧力0.1~1.0kg/cm² (6.896~10.3421Pa)を研磨の標準条件として、100~500nm/min、好ましくは1.5~2.50 nm/minである。

【0026】金属膜の場合、研磨速度は、研磨速度2.5°C、定盤の回転数50r/min、押付圧力4.0kg/cm² (27.90Pa)を研磨条件として、1.5~4.0 nm/min

分、好ましくは2.50~4.00 nm/minである。

【0027】洗浄液は水性の洗浄液であれば特に限定されず、たとえば、アンモニア、過酸化水素、純水などを含む水性の洗浄液が使用される。その使用割合は通常、重量比で1~2:1~5:4~40である。洗浄液には、クエン酸をはじめとするキレート剤などを含む薬液を加えてもよく、その使用割合は、洗浄液に対して、2~30重量%、好ましくは2~10重量%、さらに好ましくは5~10重量%である。洗浄温度も特に規定されず、例えは7.0~9.0°Cである。

【0028】本発明の研磨砥粒、研磨剤及び研磨方法は、半導体基板、特にシリコン半導体基板の研磨に特徴的に使用される。

【0029】

【作用】本発明の研磨剤においては、含存されている研磨砥粒は親水性の表面を有しており、好ましくはその末端が親水性の官能基で終端されている。従って、この研磨剤は、研磨後の洗浄工程に用いられる薬液や純水等の水性の洗浄液とのなじみが極めて良好であり、かかる研磨剤を用いることにより、洗浄時には研磨剤が被研磨基板の表面から効率的に洗浄液中に分散され、研磨後に残留する研磨剤が容易且つ確実に除去される。

【0030】例えば、被研磨基板が最も多用されるシリコン半導体基板であり、研磨砥粒が従来の末端が親水化処理されていない酸化セリウムであるときには、両者が異なる材質であることから、洗浄液中で電気化学的な反応力が生じることがなく、研磨基板は十分に洗浄できなかつた。ところが、本発明の末端が親水化処理された酸化セリウムを使用すると、この研磨砥粒は上述のように親水性に優れているため、水性の洗浄液となじみがよく容易に除去される。これは酸化セリウムだけではなく、親水性の表面を有する銀り鉛金属、遷移金属、希土類金属などの金属群の酸化物にも十分に適用可能である。従って、本発明の好ましい様様によれば、前記金属群のうちから所望の金属酸化物粒子を含み研磨性及び洗浄性に優めて優れた研磨剤が実現される。

【0031】

【発明の実施の形態】以下、図面を参照して、本発明の研磨砥粒、研磨剤及び研磨方法の好適な実施形態を説明する。本発明はこれらの実施形態により限定されるものではない。

(第1の実施形態)

【0032】先ず、本発明の第1の実施形態について説明する。ここでは、被研磨基板をシリコン半導体基板とし、研磨砥粒の金属酸化物粒子を酸化セリウムとした場合について示す。図1は、第1の実施形態による研磨剤の研磨砥粒が形成される過程を示す模式図である。

【0033】この研磨構造を形成するには、先ず、出来原料としてテトラエトキシセリウムを用い、所定の熱線の存在下で加水分解結合反応を起こすことにより、酸

7

素を介したセリウム(IV)のキットワークを形成し、酸化セリウムの正常結晶構造と同様の構造をとりながら溶融させていき、酸化セリウムからなる研磨粒を形成する。この状態では研磨粒が大量のエトキシ基を含んでおり、未反応で残留している樹脂と反応してゲル化するために粒径制御ができない。そこで、この研磨粒に水を加えながら温度100°C程度で蒸留することにより、末端を水酸基で終端させる処理を施す。これにより、最終的な研磨粒を得る。通常、この処理により、末端は必ず代表的な親水性基である水酸基で終端されており、従って親水性の表面を有している。接続する2個の水酸基からの親水により…の結合が形成される場合もあるが、表面の親水性に影響を与えない程度の量である場合には、本発明の範囲に含まれる。これは第2の実施形態及び第3の実施形態において同様である。この研磨粒を含有する研磨剤が、シリコン半導体基板を代表とする被研磨基板の研磨剤となる。

【0034】なお、この研磨颗粒の形成方法によれば、加水分解反応時間と制御することにより、重合度(研磨颗粒の大きさ)を変えることが可能であり、具体的には研磨颗粒の粒径を10~1000nm程度まで制御することができる。

【0035】次いで、上述のように形成した研磨剤を用いて、シリコン半導体基板の表面を化学機械研磨(CMP)して平坦化する方法について図2を用いて説明する。

【0036】先ず、図2(a)に示すように、半導体装置の作製途上において、シリコン半導体基板1をウェハキャリア2から移動させて支持基板3で保持する。そして、図2(b)に示すように、研磨剤供給機構4から上述の研磨剤を研磨布5に供給する。このように研磨剤を供給しながら、回転する定盤6上で研磨布5にシリコン半導体基板1を押し付けて、圧力をかけつつシリコン半導体基板1の表面を2分間~5分間程度研磨して平坦化する。

【0037】しかる後、図2(c)に示すように、研磨を終えたシリコン半導体基板1が取められたウェハキャリア2を、洗浄液が満たされた洗浄槽7内に浸漬(ディップ)させてシリコン半導体基板1の表面を洗浄する。

【0038】ここで、上述の研磨工程において用いた研磨剤は、前述したように含有されている酸化セリウム研磨颗粒の末端が親水性の官能基で終端されている。従って、この研磨剤は、研磨後の洗浄工程にて用いられる薬液や純水等の水性の洗浄液とのなじみが極めて良好であり、かかる洗浄液により被研磨基板の表面に研磨液に残留する研磨剤が容易且つ確実に除去される。従来的金属酸化物として末端が親水化処理されていない酸化セリウムを研磨颗粒とする研磨剤は、金属酸化物がシリコン半導体基板と異なる材質であるため、洗浄工程で十分除去できなかった。それに対して、この研磨剤は優れた親水

性を有するため、金属酸化物として酸化セリウムを用いても十分に良好な洗浄性を得ることが可能である。

【0039】従って、第1の実施形態の研磨剤を用いてシリコン半導体基板1の表面研磨を行えば、シリコン半導体基板1の表面を良好に研磨した後に、従来のような煩雑な洗浄工程を行うことなく、主に純水等を含む水性の洗浄液を用いた簡易な洗浄により、シリコン半導体基板1の表面に残存した研磨颗粒を十分に除去して、シリコン半導体基板1の表面の金属汚染を簡易且つ十分に除去することが可能となる。

【0040】(第2の実施形態) 次に、本発明の第2の実施形態について説明する。ここでは、第1の実施形態と同様に、末端が親水性の官能基で終端された研磨颗粒を含む研磨剤について例示するが、その金属酸化物が異なる点で相違する。

【0041】図3は、第2の実施形態による研磨剤の研磨颗粒が形成される過程を示す模式である。ここでは、第1の実施形態の場合と同様に、所定の触媒的存在下で加水分解反応を起させることによりジルコニアム(ズム)のキットワークを形成する。そして、触媒ジルコニアムの正常な結晶構造と同様の構造をとりながら溶融させてゆき、第1の実施形態と同様の処理を施すことによって、最終的に酸化ジルコニアムからなる研磨颗粒を得る。この研磨颗粒は、末端が必ず代表的な親水性基である水酸基で終端されており、従って親水性の表面を有している。この研磨颗粒を含有する研磨剤が、シリコン半導体基板を代表とする被研磨基板の研磨剤となる。

【0042】第2の実施形態の研磨剤は、既述したように含有されている研磨颗粒の末端が親水性の官能基で終端されている。従って、この研磨剤は、研磨後の洗浄工程にて用いられる薬液や純水等の水性の洗浄液とのなじみが極めて良好であり、かかる洗浄液により被研磨基板の表面に研磨液に残留する研磨剤が容易且つ確実に除去される。従来の金属酸化物として酸化ジルコニアムを研磨颗粒とする研磨剤は、金属酸化物がシリコン半導体基板と異なる材質であるため、洗浄工程で十分除去できなかつた。それに対して、この研磨剤は優れた親水性を有するため、金属酸化物として酸化ジルコニアムを用いても十分に良好な洗浄性を得ることが可能である。

【0043】従って、第2の実施形態の研磨剤を用いてシリコン半導体基板に代表される被研磨基板の表面研磨を行えば、この被研磨基板の表面を良好に研磨した後に、従来のような煩雑な洗浄工程を行うことなく、主に純水等を含む水性の洗浄液を用いた簡易な洗浄により、被研磨基板の表面に残存した研磨颗粒を十分に除去して、被研磨基板の表面の金属汚染を簡易且つ十分に除去することが可能となる。

【0044】(第3の実施形態) 次に、本発明の第3の実施形態について説明する。ここでは、第1の実施形態と同様に、表面が親水性の官能基で終端された研磨颗粒

8

を含む研磨剤について説明するが、その金属酸化物が異なる点で相違する。

【0046】図4は、第3の実施形態による研磨剤の研磨微粒が形成される過程を示す構造式である。ここでは、第1の実施形態の場合と同様に、所定の表面の存在下で加水縮合反応を起させることによりマンガン(Mn)のネットワークを形成する。そして、酸化マンガンの正常な結晶構造と同等の構造をとりながら造粒させてゆき、第1の実施形態と同様の規則を施すことによって、最終的に酸化マンガンからなる研磨微粒を得る。この研磨微粒は、表面が必ず代表的な親水性基である水酸基で終端されており、従って親水性の表面を有している。この研磨微粒を含有する研磨剤が、シリコン半導体基板を代表とする被研磨基板の研磨剤となる。

【0046】第3の実施形態の研磨剤は、既述したように含有されている研磨微粒の家族が親水性の官能基で終端されている。従って、この研磨剤は、研磨後の洗浄工程にて用いられる蒸留水や純水等の水性の洗浄液とのなどみが極めて良好であり、かかる洗浄液により被研磨基板の表面に研磨後に残留する研磨剤が容易且つ確実に除去される。従来の金属酸化物として酸化マンガンを研磨微粒とする研磨剤は、金属酸化物がシリコン半導体基板と異なる材質であるため、洗浄工程で十分除去できなかつた。それに對して、この研磨剤は優れた親水性を有するため、金属酸化物として酸化マンガンを用いても十分に良好な洗浄性を得ることが可能である。

【0047】従って、第3の実施形態の研磨剤を用いてシリコン半導体基板に代表される被研磨基板の表面研磨を行えば、この被研磨基板の表面を良好に研磨した後に、従来のような複雑な洗浄工程を行うことなく、主に純水等を含む水性の洗浄液を用いた簡易な洗浄により、被研磨基板の表面に残存した研磨微粒を十分に除去して、被研磨基板の表面の金属汚染を簡易且つ十分に除去することが可能となる。

【0048】なお、第1～第3の実施形態では、表面が親水性の官能基で終端された金属酸化物として、酸化セリウム、酸化ジルコニウム及び酸化マンガンを例示したが、本発明はこれらに限定されることはない。上述の金属酸化物としては、例えば、他の遷移金属や希土類金属の酸化物や、酸化アルミニウム等の軽金属の酸化物を用いても好適である。

【0049】

【実施例】ここで、本発明の親水性表面を有する研磨微粒を含む研磨剤を用いて、シリコン半導体基板の表面研磨を行った後、第1の実施形態で示したディップ型の洗浄装置を用いて洗浄した場合の洗浄の度合いを、従来の研磨剤を用いた場合との比較に基づいて調べた実験結果について説明する。本実施例で用いた本発明の研磨微粒の表面電位(ゼータ電位)を以下にあわせて示すが、表面電位(ゼータ電位)を測定することによって、溶液

中に存在する研磨微粒が基板に付着しやすいか否かを知ることができる。

【0050】末端が水酸基で終端された、それぞれ平均粒径約50.0nmの酸化シリコン(pH7において表面電位(ゼータ電位)−2.3mV)、酸化セリウム(pH7において表面電位(ゼータ電位)−3.5mV)、酸化ジルコニウム(pH7において表面電位(ゼータ電位)−4.2mV)、酸化マンガン(pH7において表面電位(ゼータ電位)−2.8mV)、界面活性剤及び水を混合し、KOHを加え、pHを1.0に調節し、研磨剤(No.1～No.4)を調製した。なお、研磨微粒の表面電位(ゼータ電位)は、コールター(社)(アメリカ)のコールターデルサ440電位測定装置を使用して、同社のマニュアルに従い測定した。研磨剤の金属酸化物の含量は1重量%であり、JIS Z 8803に規定される方法で粗粒度計を用いて25°Cで測定した粒度は約1mPa±0.5であった。また、比較のために表面の親水化処理がなされていない表1の従来の研磨剤(No.5～No.8)を使用した。

【0051】上記した研磨剤を用いて、シリコン半導体基板(直径8インチ:20.0mm)を研磨した。研磨条件は、研磨温度25°C、定盤の回転数80r/min、押付圧力4psi(275.79Pa)であった。酸化銀の研磨速度は、酸化シリコンを含む研磨剤1及び6において約150nm/min、酸化セリウムを含む研磨剤2及び6において約300nm/min、酸化ジルコニウムを含む研磨剤3及び7において約250nm/min、酸化マンガンを含む研磨剤4及び8において約300nm/minであり、表面の親水化が研磨速度に与える影響はほとんどなかった。

【0052】続いて、図2(a)に示したディップ型洗浄装置を用いて温度40°Cの条件でシリコン半導体基板を洗浄した後、その表面に残留する微粒が0.2μm以上の粒子の数を数えた。なお、洗浄液としては、アンモニア、過酸化水素及び純水を重量比1:2:2.0で混合した溶液を用いた。

【0053】実験結果を以下の表1に示す。このように、従来の研磨剤を用いた場合には、金属酸化物が酸化シリコンのときで粒径が0.2μm以上の粒子数が1.0のオーダーであり(No.5)、酸化セリウム、酸化ジルコニウム及び酸化マンガンに至っては1000のオーダーであった(No.6、No.7、No.8)。それに対して、本実施例の研磨剤を用いた場合には、酸化セリウム、酸化ジルコニウム及び酸化マンガンを金属酸化物としたものでも(No.2、No.3、No.4)酸化シリコン(No.1)に匹敵する数十のオーダーまで残留粒子数を減らすことができた。

【0054】

【表1】

	本実施例	従来例
酸化シリコン	29 (No. 1)	158 (No. 5)
酸化セリウム	48 (No. 2)	1879 (No. 6)
酸化ジルコニウム	53 (No. 3)	2675 (No. 7)
酸化マンガン	55 (No. 4)	1259 (No. 8)

【0055】このように、本実施例の研磨剤を用いることにより、簡易な洗浄を行なうだけで残留粒子数を数十個のレベルまで大幅に減少させることが可能であることが証明された。

【0056】次って、図7での表面電位(ゼータ電位)の絶対値が2.6mV以下の酸化シリコン、4.0mV以下の酸化セリウム、4.5mV以下の酸化ジルコニウム、3.0mV以下の酸化マンガンが好適に使用される。

【0057】なお、この実験ではディップ方式により基板洗浄を行なった場合について網示したが、更に洗浄を確実に行なうために、研磨で付着した残粒子をブラシにより除去する機械的洗浄を実行してもよい。具体的には、図5(a)、(b)に示すように、先ず図2の場合と同様にシリコン半導体基板1をウェハキャリア2から移動させて支持基体3で保持し、シリコン半導体基板1の表面を研磨して平坦化する。続いて、図5(c)に示すように、一対のブラシ4によりシリコン半導体基板1の表面を接触して洗浄する。この作業により、残留粒子数を10個程度にまで減少させることができる。この場合、研磨砥粒が親水性を有するため、常時リンスすることによってブラシから残留粒子が除去される。次って、残留粒子による後続のシリコン半導体基板の汚染が防止される。

【0058】

【発明の効果】本発明によれば、被研磨基板の表面を良好に研磨した後に、従来のような複雑な洗浄工程を行う

ことなく、主に純水等を含む水性の洗浄液を用いた簡単な洗浄により、被研磨基板の表面に残存した研磨砥粒を十分に除去して、被研磨基板の表面の金属汚染を簡易且つ十分に除去することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施形態による研磨砥粒の形成過程の構造式を示す模式図である。

【図2】本発明の実施形態において、シリコン半導体基板の研磨工程及び洗浄工程を説明するための模式図である。

【図3】本発明の第2の実施形態による研磨砥粒の形成過程の構造式を示す模式図である。

【図4】本発明の第3の実施形態による研磨砥粒の形成過程の構造式を示す模式図である。

【図5】本発明の実施形態において、シリコン半導体基板の研磨工程及び他の洗浄工程を説明するための模式図である。

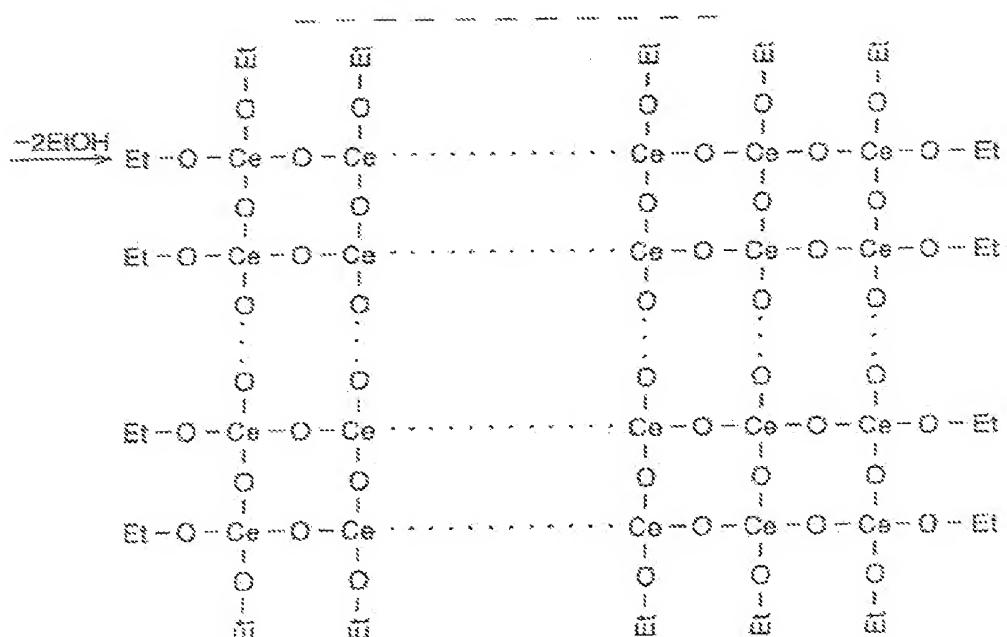
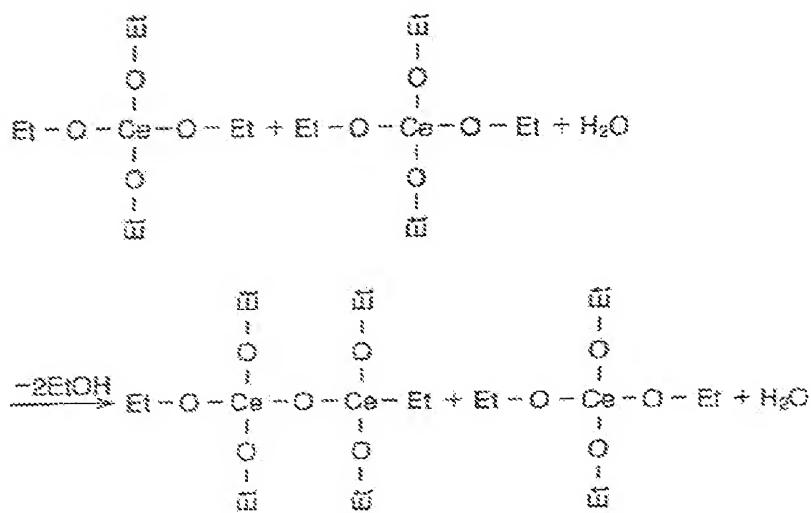
【符号の説明】

- 1 シリコン半導体基板
- 2 ウェハキャリア
- 3 支持基体
- 4 研磨剤供給機構
- 5 研磨布
- 6 定盤
- 7 洗浄槽

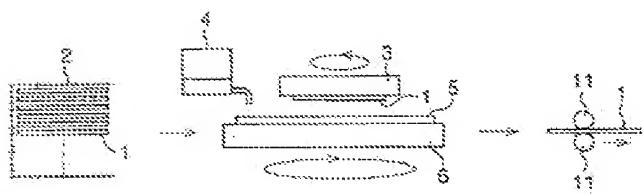
【図2】



13



〔三〕



フロントページの統合

(72)発明者 森井 正年
東京都中央区日本橋富沢町9番19号 株式
会社扶桑シルテック内

(72)発明者 富永 達宏
東京都中央区日本橋蛎殻町1丁目10番8号
伊藤忠タクノカミル株式会社内